Ueber

Diaethylbenzole

und einige ihrer Derivate.

Inaugural-Dissertation

einer hohen

philosophischen Facultät der Grossherzoglichen Universität Rostock

vorgelegt

von

Arnold Voswinkel

aus Hemer.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1889.

Referent: Prof. Dr. **Jacobsen.**

Seinen teuren Eltern

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Ueber Diaethylbenzole und einige ihrer Derivate.

Bereits im Jahre 1867 hatten Fittig und König[1]) das p-Diaethylbenzol aus p-Dibrombenzol nach der Fittig'schen Synthese erhalten und einige Derivate untersucht, während die ortho- und meta-Verbindung bisher unbekannt geblieben waren.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Jacobsen habe ich mir die Darstellung und Untersuchung der letzteren zur Aufgabe gestellt und zugleich eine erweiterte Kenntniss der Derivate des p-Diaethylbenzols.

Allen und Underwood[2]) haben, wie es scheint, bei der Oxydation eines Kohlenwasserstoffes, welchen sie aus Bromaethyl und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnen hatten, Isophtalsäure erhalten. Etwas später, im Jahre 1886, haben Anschütz und Immendorff[3]) die Bildung von m-Diaethylbenzol bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylbenzol nachgewiesen. Es schien somit die Anwendung der Friedel-Crafts'schen Synthese zur Darstellung von meta substituirtem Benzol Aussicht auf Erfolg zu haben. Es hat sich in der That herausgestellt, dass mit Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen, die später näher bezeichnet werden sollen, bei der Einwirkung von Aethylbromid auf Benzol bei

[1]) Annalen der Chemie, 144. 285.

[2]) Bulletin de la societé Chimique, XL. 100.

[3]) Berichte der „Deutschen chemischen Gesellschaft", 18I. 661.

Gegenwart von Aluminiumchlorid sich neben p-Diaethylbenzol sehr erhebliche Mengen von der meta-Verbindung bilden.

Einwirkung von Aethylbromid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Ein trockener mit Liebig'schem Kühler versehener Kolben wurde mit 1000 gr Benzol und 100 gr Aluminiumchlorid beschickt und hierzu von Zeit zu Zeit in Portionen von je 200 gr 2 Kilo Aethylbromid zugefügt. Um die anfangs lebhafte Reaction zu mässigen, wird der Kolben mit Eiswasser gekühlt, später, nachdem die Bromwasserstoffentwickelung nachgelassen, in dem Masse erwärmt, dass die Entwickelung von Bromwasserstoff im gleichmässigen Strome vor sich geht. Nach Beendigung der Einwirkung wird das Reactionsproduct mit Wasser versetzt, die Kohlenwasserstoffschicht abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen, unter Anwendung eines zweikugeligen Dephlegmators.

Durch mehrfaches Fractioniren erzielte ich eine Trennung der Kohlenwasserstoffe.

Die Fraction von 180°—185° C., welche dem Gewichte nach circa 500 gr betrug, wurde auf Diaethylbenzole in folgender Weise verarbeitet. Der Kohlenwasserstoff wurde mit dem gleichen Volumen conc. Schwefelsäure und dem halben Volumen rauchender Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt. Nach wiederholtem kräftigen Schütteln löste sich der Kohlenwasserstoff bald auf. Durch Zusatz von Eis wurden die Sulfosäuren abgeschieden und nach der Verdünnung mit Wasser mit Baryumcarbonat gesättigt. Nach dem Eindampfen der Lösung und Stehenlassen erhielt ich ein zu Büscheln vereinigten Nadeln crystallisirtes Salz, welches aus m-diaethylbenzolsulfosaurem Baryum bestand und welches nach erfolgter Ueberführung in das Sulfamid und Abspaltung der Sulfogruppe in das m-Diaethyl-

benzol regenerirt wurde. Die Mutterlauge des m-diaethylbenzolsulfosauren Baryums wurde mit Wasser verdünnt und mit Cadmiumsulfatlösung versetzt. Die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Lösung lieferte nach dem Einengen ein p-diaethylbenzolsulfosaures Cadmium in vollkommener Reinheit.

Daraus wurde in der üblichen Weise das p-Diaethylbenzol gewonnen. Die Ausbeute betrug 300 gr p-Diaethylbenzol und 150 gr der meta-Verbindung.

Paradiaethylbenzol.

$C_6H_4 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{4}{C_2}H_5$.

p-Diaethylbenzol ist bisher nur wenig untersucht gewesen.

Fittig und König, welche diesen Kohlenwasserstoff entdeckt haben, beschreiben von den Derivaten desselben die Monosulfosäure und einige Salze derselben und eine Trinitro-Verbindung. Fittig und König geben den Siedepunkt zu 178—179° C. an, während Aschenbrandt[1]) denselben zu 181—182° C. festgestellt hat. Diaethylbenzole sollen nach Markownikoff[2]) im russischen Petroleum vorkommen.

p-Diaethylbenzol siedet bei 182—183° C. Es ist eine das Licht stärker als Wasser brechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch und hat das spec. Gewicht von 0,8622 bei $\frac{18^0\,C.}{4^0\,C.}$ Bei — 20° C. wird es dickflüssig, aber nicht fest. Mit Pikrinsäure scheint es sich nicht zu verbinden. 0,402 gr lieferten bei der Verbrennung 1,316 gr Kohlensäure = 0,359 Kohlenstoff und 0,377 gr Wasser = 0,0418 gr Wasserstoff.

Für $C_{10}H_{14}$

	berechnet:	gefunden:
C	89,58 %	89,30 %
H	10,44 %	10,39 %.

[1]) Annalen der Chemie 216. 211.

[2]) ibidem 234. 100.

Oxydation des p - Diaethylbenzols.

15 ccm des Kohlenwasserstoffes wurden mit 100 ccm conc. Salpetersäure und 400 ccm Wasser am Rückflusskühler vierzehn Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von den ausgeschiedenen organischen Säuren abfiltrirt, dieselben zum Zweck der etwa entstandenen Nitrosäuren zur Ueberführung in lösliche Amidosäuren mit Zink- und Salzsäure behandelt. Das dabei unlöslich gebliebene mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und mit Aether extrahirt. Es blieb dabei eine Säure zurück, welche nach der Analyse die Zusammensetzung der Benzoldicarbonsäuren besass.

0,348 gr lieferten bei der Verbrennung:
0,736 gr Kohlensäure = 0,20 gr Kohlenstoff und
0,119 gr Wasser = 0,0132 gr Wasserstoff.

Für $C_8H_6O_4$

	berechnet:	gefunden:
C	57,83 %	57,47 %
H	3,61 %	3,79 %
O	38,55 %.	

Ihre Unlöslichkeit in Aether, ihr Verhalten beim Erhitzen liess sie ohne Zweifel als Terephtalsäure erkennen.

Der Aetherauszug hinterliess beim Verdampfen des Aethers eine bei 104° C. schmelzende Säure, deren Menge jedoch zur Analyse nicht ausreichte. Dieselbe wird wohl als nicht vollkommen reine p - Aethylbenzolsäure anzusprechen sein. Denn für die letztere wird von Fittig und König der Schmelzpunkt zu 110—111° C. angegeben.

p - Diaethylbenzolsulfosäure.

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C_2H_5} \cdot \overset{4}{C_2H_5} \cdot SO_3H.$$

Obige Säure ist von Fittig und Aschenbrandt schon beschrieben worden. Sie bildet eine braune, schwere Flüssigkeit, welche mit Wasser versetzt eine trübe Lösung liefert. Von ihren Salzen ist das Cadmiumsalz durch

grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und eignet sich ganz besonders zur Trennung der para- und meta-Diaethylbenzolsulfosäure, insofern das Cadmiumsalz der meta-Verbindung in Wasser sehr leicht löslich ist und schlecht krystallisirt. 0,321 gr des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 100—110° C. 0,01 gr Krystallwasser.

Für $C_{20}H_{26}S_2O_6Cd + H_2O$

	berechnet:	gefunden:
H_2O	3,23 %	3,11 %.

0,270 gr lieferten 0,069 gr Schwefelcadmium
gleich 0,0536 gr Cadmium.

	Berechnet:	Gefunden:
Cd	20,14 %	19,85 %.

Wie Fittig und König konnte auch ich das Kaliumsalz nur als eine amorphe, schmierige Masse erhalten, während Aschenbrandt dasselbe als gut krystallisirten Körper erhalten haben will.

Das p-Diaethylsulfochlorid bildet eine schwere Flüssigkeit, welche gleich in das Sulfamid übergeführt wurde. Letzteres krystallisirt in mikroskopisch kleinen Nadeln, welche zu Büscheln vereinigt sind und bei 86° C. schmelzen. In Petroläther ist es schwer löslich, dagegen leicht in Eisessig und Benzol, aus letzterem krystallisirt es in kleinen Warzen.

Tetrabrom - p - Diaethylbenzol.

$$C_6 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{4}{C_2}H_5 \cdot Br_4.$$

Brom wirkt auf den Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Jod leicht substituirend ein. Auf 2,7 gr desselben kamen 0,5 gr Jod und 13 gr Brom in Anwendung. Nach vier Tagen war die Farbe des Broms verschwunden. Es resultirte eine ölige Flüssigkeit, welche nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden dann zwischen Fliesspapier getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Derivat bildet gut ausgeprägte Nadeln, welche bei 112° C. schmelzen.

0,315 gr des Salzes lieferten 0,525 gr Bromsilber gleich 0,223 gr. Brom.

Für $C_{10}H_{10}Br_4$

	berechnet:	gefunden:
Br	71,11 %	70,79 %.

Nitro - p - Diaethylbenzol.

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{4}{C_2}H_5 \cdot NO_2.$$

10 gr des Kohlenwasserstoffes trug ich allmälig in 150 gr durch Eis gekühlte rauchende Salpetersäure ein. Das Nitroproduct blieb in der Salpetersäure gelöst und schied sich erst nach Zusatz von Wasser am Boden ab. Nachdem ich wiederholt mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen hatte, löste ich das Derivat in Aether und entwässerte durch Chlorcalcium. Dann filtrirte ich, verdampfte den Aether und destillirte im Vacuum.

Unter theilweiser Zersetzung siedet dasselbe bei 155° C. und 23 mm Druck (Temp. des Bades 180° C.) und destillirt als eine hellbraun gefärbte, schwere Flüssigkeit.

Trinitro - p - Diaethylbenzol.

$$C_6H \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{4}{C_2}H_5 \cdot (NO_2)_3.$$

Dieses Derivat habe ich durch Einwirkung von kalter Salpeterschwefelsäure auf den Kohlenwasserstoff dargestellt. Wie Fittig und König habe auch ich dasselbe als eine gelbgefärbte, schwere, explosive Flüssigkeit erhalten, welche bei — 20° C. nicht erstarrt. Jedoch wurde nach Verlauf eines halben Jahres die Flüssigkeit zum Teil krystallinisch.

Amido-p-Diaethylbenzol.

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{4}{C_2}H_5 \cdot NH_2.$$

Das Nitroproduct löste ich in Eisessig und trug allmälig Eisenpulver in die Lösung. Nachdem die Wasserstoffentwickelung in der Kälte nachgelassen, erwärmte ich

das Gemisch einige Stunden auf 40—50° C. Sodann übersättigte ich mit Natronlauge und destillirte im Wasserdampfstrome das gebildete Amidoderivat ab. Das Destillat schüttelte ich mit Aether aus, entfernte mittelst Scheidetrichters das Wasser und trocknete mit Chlorcalcium. Nachdem ich von Letzterem abfiltrirt und den Aether entfernt hatte, destillirte ich im Vacuum.

Es destillirt dann bei 140—142° C., 20 mm Druck (Temp. des Bades 165° C.) als eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaction.

Das salzsaure Salz dieses Amides krystallisirt aus Wasser in langen, verfilzten, farblosen Nadeln, welche sich bald an der Luft rotbraun färben.

0,321 gr des Salzes lieferten bei 754 mm Druck und bei 10° C. 19,8 ccm Stickstoff.

Für $C_{10}H_{16}NCl$

	berechnet:	gefunden:
N	7,52 %	7,31 %.

0,390 gr des Salzes ergaben 0,30 gr Chlorsilber.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	19,35 %	18,93 %.

Acet-p-Diaethylanilid.

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{4}{C_2}H_5 \cdot NH \cdot C_2H_3O.$$

Drei Gramm des Amides wurden mit 15 gr Eisessig vierundzwanzig Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Sodann wurde mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Derivat auf einem Filter gesammelt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, mit einander verwachsenen Blättchen, welche bei 90° C. schmelzen.

p-Diaethylphenol.

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{4}{C_2}H_5 \cdot OH.$$

30 gr des p-diaethylbenzolsulfosauren Kaliums wurden in 90 gr geschmolzenes Kalihydrat eingetragen und dieses Gemisch circa zwanzig Minuten auf 320—350° C. erhitzt.

Nach Verlauf dieser Zeit schien die Umsetzung beendet zu sein. Das überschüssige Kalihydrat goss ich von dem gebildeten Phenolkalium ab, löste den Rückstand in wenig Wasser und neutralisirte mit Salzsäure. Dann unterwarf ich die Flüssigkeit der Destillation mit Wasserdämpfen; das Destillat, in welchem das Phenol als kleine Tröpfchen suspendirt war, schüttelte ich mit Aether aus, trocknete den letzteren mittelst Chlorcalciums und destillirte nach Entfernung des Aethers im Vacuum.

Das p-Diaethylphenol geht bei 126—127° C., 17 mm Druck (Temp. des Bades 140°) als eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über, welche schwerer wie Wasser ist und bei — 20° C. nicht erstarrt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leichter in Alkohol und Aether. Die Lösungen besitzen den bezeichnenden Phenolgeruch und haben einen brennenden Geschmack. Eisenchloridlösung verursacht keine Färbung, während durch Bromwasser eine weisse Färbung veranlasst wird.

p-Diaethylthiophenol.

$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{4}{C_2}H_5 \cdot SH.$

40 gr des bei der Darstellung des Sulfamides schon erhaltenen p-Diaethylbenzolsulfochlorides wurde in 120 gr absolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung allmälig Zinkstaub eingetragen. Da die Reaction in der Kälte nicht in gewünschter Weise vor sich ging, erhitzte ich zehn Stunden am Rückflusskühler. Die alkoholische Lösung des p-diaethylbenzolsulfinsauren Zinkes goss ich alsdann in Wasser, wobei sich letzteres Salz als käsiger Niederschlag ausschied. Diesen trennte ich durch Filtration von der Flüssigkeit und trug denselben in kleinen Portionen in gut gekühlte conc. Salzsäure ein, in welcher durch Zink eine lebhafte Wasserstoffentwickelung unterhalten wurde. Das Thiophenol schied sich hierbei als eine ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche ab. Nachdem die Reduction vollendet, destillirte ich das p-Diaethylthiophenol mit

Wasserdämpfen ab und schüttelte das Destillat mit Aether aus. Nachdem ich mittelst Chlorcalciums die ätherische Lösung getrocknet und den Aether entfernt, destillirte ich im Vacuum.

Bei 113° C. und 18 mm Druck (Temp. des Bades 135° C.) geht dasselbe als eine fast farblose Flüssigkeit über, von höchst unangenehmem, knoblauchartigem Geruch. In Wasser ist es schwer löslich.

Metadiaethylbenzol.

$$C_6H_4 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{3}{C_2}H_5.$$

Das m-Diaethylbenzol bildet eine farblose, das Licht stärker als Wasser brechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Es siedet bei 181—182° C. und hat das spec. Gew. von 0,8602 bei $\frac{20^0\ C.}{4^0\ C.}$ Bei — 20° C. wird dasselbe wohl dickflüssig, jedoch nicht fest. 0,268 gr lieferten bei der Verbrennung 0,877 Kohlensäure = 0,239 gr Kohlenstoff und 0,252 gr Wasser = 0,028 Wasserstoff.

Für $C_{10}H_{14}$

	berechnet:	gefunden:
C	89,58 %	89,18 %
H	10,44 %	11,11 %.

Oxydation des m-Diaethylbenzols.

Das m-Diaethylbenzol wurde in ähnlicher Weise wie die para-Verbindung der Oxydation unterworfen. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Oxydationsproduct wurde nach dem Abfiltriren und Auswaschen behufs Entfernung der Nitroderivate des Kohlenwasserstoffes mit Ammoniak behandelt, filtrirt und mit Salzsäure ausgefällt. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure wurden ebenfalls vorhandene Nitrosäuren in leicht lösliche Amidosäuren übergeführt, dieselben durch Auswaschen mit Wasser entfernt und schliesslich die zurückgebliebenen, schwerlöslichen Säuren im Dampfstrome destillirt. Es ging eine Säure

mit über, deren Zusammensetzung nach der Analyse einer Aethylbenzoesäure entspricht und zwar ist dieselbe als die bisher unbekannte m-Aethylbenzoesäure*) aufzufassen. Bei der Destillation blieb eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure zurück, welche sich als Isophtalsäure herausstellte.

0,332 gr lieferten bei der Verbrennung 0,703 gr Kohlensäure = 0,191 gr Kohlenstoff und 0,112 gr Wasser = 0,0124 Wasserstoff.

Für $C_8H_6O_4$

	berechnet:	gefunden:
C	57,83 %	57,53 %
H	3,61 %	3,73 %
O	38,55 %.	

m-diaethylbenzolsulfosaures Baryum.

$$(C_6H_3 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{3}{C_2}H_5 \cdot SO_3)_2 Ba + 3H_2O.$$

Das in beschriebener Weise erhaltene Barytsalz krysallisirt in derben Prismen, welche zu halbrunden Gruppen vereinigt sind. Es verwittert bald an der Luft und ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

0,244 gr des lufttrocknen Salzes verloren bei 100 bis 110° C. 0,0215 Krystallwasser.

Für $C_{20}H_{26}S_2O_6Ba + 3H_2O$

	berechnet:	gefunden:
H_2O	8,75 %	8,77 %.

0,432 gr des Salzes lieferten 0,162 gr schwefelsaures Baryum = 0,0952 gr Baryum.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba.	22,2 %	22 %.

m-diaethylbenzolsulfosaures Kalium.

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{3}{C_2}H_5 \cdot SO_3K + H_2O.$$

Dieses Salz wurde aus dem Barytsalz dieser Sulfosäure durch Fällen einer Lösung mit der berechneten Menge schwefelsauren Kaliums erhalten. Es krystallisirt in farblosen, luftbeständigen, anscheinend quadratischen

*) conf. pag. 19.

Tafeln, welche leicht nach einer Fläche spaltbar sind. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol noch schwerer wie das Barytsalz löslich.

0,413 gr lufttrockenes Salz verloren bei 100—110° C. 0,027 gr Krystallwasser.

Für $C_{10}H_{13}SO_3K + H_2O$

	berechnet:	gefunden:
H_2O	6,66 %	6,53 %.

m - diaethylbenzolsulfosaures Kupfer.

$$(C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}_2H_5 \cdot \overset{3}{C}_2H_5 \cdot SO_3)_2\,Cu + 4\,H_2O.$$

Das mit schwefelsaurem Kupfer in gleicher Weise wie das Kalisalz dargestellte Kupfersalz dieser Sulfosäure krystallisirt in lichtblauen, schön atlasglänzenden Blättern. Beim Erhitzen färbt es sich schon unter 100° C. grüngelb, ohne zu schmelzen. Betreffs seiner Löslichkeit in Wasser und Alkohol verhält es sich wie das Kalisalz.

0,242 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 100—110° C. 0,031 gr Krystallwasser.

Für $C_{20}H_{26}S_2O_6Cu + 4\,H_2O$

	berechnet:	gefunden:
H_2O	12,83 %	12,8 %.

m - Diaethylbenzolsulfamid.

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}_2H_5 \cdot \overset{3}{C}_2H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2.$$

Dieses Derivat krystallisirt aus einem Gemisch von 1 Vol. Wasser und 3 Vol. Alkohol in langen, flachen, fast farblosen Nadeln, welche bei 101—102° C. schmelzen. In Petroläther ist es kaum löslich, dagegen leicht in Eisessig und Benzol. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet sich das Sulfamid gleichfalls in Nadeln aus.

Brom - m - Diaethylbenzol.

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}_2H_5 \cdot \overset{3}{C}_2H_5 \cdot Br.$$

Der Kohlenwasserstoff wurde in Eisessig gelöst, mit 20 % Jod gemengt und nun langsam unter Abkühlung mit

der berechneten Menge Brom versetzt. Das Bromproduct schied sich dann als eine auf dem Eisessig schwimmende Flüssigkeit ab. Nach zwölfstündigem Stehen, Waschen mit Sodalösung und nach dem Trocknen wurde wiederholt fractionirt. Die grösste Menge der Bromverbindung ging schliesslich bei 238° C. über. Dieselbe bildet eine farblose Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist.

0,356 gr der Verbindung lieferten 0,313 gr Bromsilber.

Für $C_{10}H_{13}Br$

	berechnet:	gefunden:
Br	37,55 %	37,36 %.

Tetrabrom - m - Diaethylbenzol.

$$C_6 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{3}{C_2}H_5 \cdot Br_4.$$

Zu 3 gr des m-Diaethylbenzols wurden, nachdem 0,6 gr Jod zugesetzt waren, allmälig 14,3 gr Brom zugetröpfelt. Nach vier Tagen hörte die Bromwasserstoffentwickelung auf. Um das überschüssige Brom zu entfernen, goss ich alsdann das Reactionsproduct in eine flache Schale. Nach einigen Stunden war die ganze Masse krystallinisch. Die erhaltene Bromverbindung trocknete ich zwischen Fliesspapier und krystallirte dieselbe aus Alkohol um. Das Derivat bildet dann kleine, farblose Prismen, welche bei 74° C. schmelzen.

0,432 gr lieferten 0,721 gr Bromsilber.

Für $C_{10}H_{10}Br_4$

	berechnet:	gefunden:
Br	71,11 %	70,83 %.

Nitro - m - Diaethylbenzol.

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{3}{C_2}H_5 \cdot NO_2.$$

Der Kohlenwasserstoff wurde allmälig in kaltgehaltene, rauchende Salpetersäure eingetragen. Es trat sofort Reaction ein und schied sich das Nitroproduct auf der Oberfläche der Salpetersäure ab. Nachdem das Ganze mit Wasser verdünnt war, wurde das Derivat mit ver-

dünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt. Unter theilweiser Zersetzung ging die Hauptmenge bei 280—285° C. über. Es bildet eine schwach gelbliche Flüssigkeit, welche bei —20° C. nicht erstarrt.

Trinitro-m-Diaethylbenzol.

$$C_6H \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{3}{C_2}H_5 \cdot (NO_2)_3.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung tröpfelte ich in eine kalt gehaltene Mischung von 20 ccm rauchender Salpetersäure und 40 ccm conc. Schwefelsäure allmälig sechzig Tropfen des Kohlenwasserstoffes ein. Dann erhitzte ich noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Das erhaltene Nitroproduct war in fester Form in der Salpeter-Schwefelsäure suspendirt. Nach dem Erkalten goss ich das Gemisch auf Eisstücke, sammelte das Derivat auf einem Filter, wusch mit verdünnter Sodalösung und Wasser nach und trocknete dasselbe zwischen Fliesspapier.

Es krystallisirt aus Petroläther in kurzen, derben, citronengelb gefärbten Prismen, welche bei 62° C. schmelzen. 0,198 gr lieferten bei 751 mm Druck, 8° C., 23,5 ccm Stickstoff.

Für $C_{10}H_{11}O_6N_3$

	berechnet:	gefunden:
N	15,61 %	15,95 %.

Amido-m-Diaethylbenzol.

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{3}{C_2}H_5 \cdot NH_2.$$

Nitro-m-Diaethylbenzol wurde in Eisessig gelöst und in diese Lösung allmälig Eisenpulver eingetragen. Nachdem in der Kälte die Wasserstoffentwickelung nachgelassen hatte, erhitzte ich auf dem Wasserbade. Dann stumpfte ich die Essigsäure mittelst Natronlauge ab und destillirte nun mit Wasserdämpfen das Amido-m-Diaethylbenzol ab. Dasselbe stellt eine schwachgelb gefärbte mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Flüssigkeit dar, welche bei 249° C.

unzersetzt siedet. In Wasser ist das Derivat in geringer Menge mit schwach alkalischer Reaction löslich. Durch Lösen der Base in verdünnter Salzsäure erhielt ich das salzsaure Amido-m-Diaethylbenzol. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt hieraus in sehr langen, derben, büschelförmig vereinigten, wasserfreien Nadeln.

0,445 gr lieferten bei 743 mm Druck, 7° C. Temp., 29,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,52 %	7,86 %.

0,531 gr verbrauchten zur Fällung 29,5 ccm $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung = 0,10383 Chlor.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	19,35 %	19,54 %.

Acet-m-Diaethylanilid.

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{3}{C_2}H_5 NHC_2H_3O.$$

Das Amido-m-Diaethylbenzol löste ich in überschüssigem Eisessig und erhitzte diese Lösung vierundzwanzig Stunden am Rückflusskühler. Dann verdünnte ich stark mit Wasser, sammelte das abgeschiedene Acetyl-Derivat auf einem Filter und krystallisirte dasselbe aus verdünntem Weingeist um.

Es krystallisirt in sternförmig gruppirten, farblosen Nadeln, welche bei 104° C. schmelzen.

m-Diaethylphenol.

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{3}{C_2}H_5 \cdot OH.$$

Dieses Derivat habe ich aus der Sulfosäure durch Kalischmelze in gleicher Weise wie die entsprechende p-Verbindung erhalten.

Dasselbe bildet eine fast farblose, dickliche Flüssigkeit, welche bei 225° C. siedet und in der Kälte nicht erstarrt. In Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff ist dieses Phenol leicht löslich, schwerer in Wasser. Die stark verdünnte wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette

Färbung, welche auf Zusatz von Alkohol in Grün übergeht.

m-Aethylbenzoesäure.

$C_6H_4 \cdot \overset{1}{C}O\,OH \cdot \overset{3}{C}_2H_5$.

Die auf Seite 14 in beschriebener Weise gewonnene m-Aethylbenzoesaure krystallirt aus Wasser und verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln, welche bei 47° C. schmelzen. Dieselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas leichter in kochendem. Wird dieselbe mit einer zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Menge Wasser gekocht, so schmilzt dieselbe zu einem farblosen Oele, welches stark die Eigenschaft der Ueberschmelzung zeigt. Sie sublimirt vollständig unzersetzt schon bei niedriger Temperatur.

0,315 gr der Säure lieferten bei der Verbrennung 0,829 gr Kohlensäure = 0,226 gr. Kohlenstoff und 0,191 gr Wasser = 0,0212 Wasserstoff.

Für $C_9H_{10}O_2$

	berechnet:	gefunden.
C	72 %	71,74 %.
H	6,67 %	6,73 %
O	21,33 %.	

m-aethylbenzoesaures Calcium.

$(C_6H_4 \cdot \overset{1}{C}_2H_5 \cdot \overset{3}{C}O_2)_2Ca + 4H_2O$.

Das durch Neutralisation mit kohlensaurem Kalk erhaltene Derivat krystallisirt aus Wasser in farblosen, glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind,

0,196 gr lufttrocknes Salz verloren bei 100—110° C. 0,031 gr Krystallwasser.

Für $C_{18}H_{18}O_4Ca + 4H_2O$

	berechnet:	gefunden:
H_2O	15,7 %	15,81 %.

0,392 gr des Salzes lieferten beim Glühen 0,053 gr Ca O.

	Berechnet:	Gefunden:
Ca O.	13,66 %	13,53 %.

Ueber das Orthodiaethylbenzol.

$C_6H_4 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{2}{C_2}H_5$.

Da ich das o-Diaethylbenzol mittelst der Friedel-Crafts'schen Synthese nicht erhalten hatte, so interessirte es mich, genannten Kohlenwasserstoff in anderer Weise darzustellen und zwar wählte ich hierzu die Fittig'sche Synthese, ausgehend vom o-Dichlorbenzol. Zu diesem Zweck zerschnitt ich 46 gr gereinigtes Natrium in dünne Scheiben und trug dasselbe in einen Kolben ein, in welchem sich 125 gr wasserfreier Aether befanden. Hierzu setzte ich dann noch 109 gr Aethylbromid und 74 gr o-Dichlorbenzol. Den Kolben versah ich mit Rückflusskühler und stellte denselben in Eiswasser. Die Einwirkung des Natriums auf das Gemisch begann schon nach wenigen Minuten und verlief trotz verstärkter Abkühlung ziemlich heftig.

Nach Verlauf von zwölf Stunden war die Umsetzung zu Ende, das flüssige Reactionsproduct wurde mitsammt dem von den Halogensalzen herrührenden Aetherauszug der fractionirten Destillation unterworfen. Bis 190° C. destillirte verhältnissmässig wenig, auch konnte beim Steigern der Temperatur bis auf 220° C. nicht mehr viel übergetrieben werden. Der Rückstand bestand in einer amorphen, weichen, harzartigen Masse, aus welcher nichts isolirt werden konnte. Die unter 190° C. siedenden Fractionen sammelten sich schliesslich hauptsächlich zwischen 180—185° C. an.

Jedoch muss ich bemerken, dass die Ausbeute schlecht war, und ich aus 300 gr o-Dichlorbenzol nur ca. 25 gr des rohen Kohlenwasserstoffes erhalten habe.

o-Diaethylbenzol.

$C_6H_4 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{2}{C_2}H_5$.

Dieser Kohlenwasserstoff, aus dem reinen Sulfamid

durch Erhitzen mit Salzsäure dargestellt, ist eine farblose, das Licht stärker als Wasser brechende Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch und vom spec. Gew. 0,8662 bei $\frac{18^0\ C.}{4^0\ C.}$ Er siedet zwischen 184—184,5° C. Bei —20° C. wird derselbe nur dickflüssig.

0,364 gr lieferten bei der Verbrennung 1,195 gr Kohlensäure = 0,325 gr Kohlenstoff und 0,343 gr Wasser = 0,0381 gr Wasserstoff.

Für $C_{10}H_{14}$

	berechnet:	gefunden:
C	89,58 %	89,28 %
H	10,44 %	10,46 %.

Oxydation des o-Diaethylbenzols.

12 gr übermangansaures Kalium löste ich in 500 gr dest. Wasser und machte diese Lösung durch Zusatz von Kalilauge stark alkalisch. Hierzu fügte ich dann drei Gramm des Kohlenwasserstoffes und erhitzte dieses Gemenge am Rückflusskühler 36 Stunden lang auf dem Wasserbade. Nach Verlauf dieser Zeit war das o-Diaethylbenzol bis auf eine Kleinigkeit oxydirt. Durch Alkoholzusatz entfernte ich dann das überschüssige Kaliumpermanganat und filtrirte vom ausgeschiedenen Manganoxydul ab. Den Rückstand kochte ich wiederholt mit Wasser aus. Die vereinigten Filtrate dampfte ich dann bis auf ein kleines Volumen ein und versetzte mit überschüssiger Salzsäure. Die abgeschiedene Säure sammelte ich auf einem Filter, wusch mit wenig Wasser nach und trocknete dieselbe dann bei niedriger Temperatur.

Um die eventuell entstandene o-Phtalsäure näher zu charakterisiren, sublimirte ich dieselbe zwischen zwei Uhrgläsern. Ich erhielt ein in langen, glänzenden Nadeln krystallisirendes Sublimat von Phtalsäureanhydrid, welches den Schmelzpunkt von 127° C. hatte. Leider war die

erhaltene Menge zu gering, um eine Analyse ausführen zu können.

Der oben erwähnte zwischen 180—185° C. siedende rohe Kohlenwasserstoff löste sich im gleichen Volumen conc. und dem halben Volumen mässig rauchender Schwefelsäure nach kräftigem Schütteln und Erhitzen auf 50—60° bald auf. Durch Zusatz von Eis wurde die Sulfosäure abgeschieden und in das Baryumsalz übergeführt.

o - diaethylbenzolsulfosaures Baryum.

$(C_6H_3 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{2}{C_2}H_5 SO_3)_2 Ba + H_2O.$

Dieses Salz krystallirt in kleinen, centrisch geordneten Prismen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

0,696 gr des Salzes verloren bei 110—120° C. 0,023 gr Krystallwasser.

Für $C_{20}H_{26}S_2O_6Ba + H_2O$

	berechnet:	gefunden:
H_2O	3,09 %	3,11 %.

0,426 gr lieferten 0,172 gr Baryumsulfat
= 0,101 gr Baryum.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	23,4 %	23,7 %.

Das Kaliumsalz dieser Sulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich und konnte deshalb nicht krystallisirt erhalten werden. In conc. Lösung wird es durch Alkohol amorph gefällt, ist jedoch im Ueberschuss des Fällungsmittel wieder löslich.

o - Diaethylbenzolsulfamid.

$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C_2}H_5 \cdot \overset{2}{C_2}H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2.$

Dieses Derivat habe ich aus vorgenanntem Kaliumsalz durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Umsetzen des gebildeten Sulfochlorides mittelst conc. Ammoniaks erhalten. Dasselbe krysallisirt aus verd. Alkohol in farblosen, rhombischen Tafeln, welche bei 119° C. schmelzen.

Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf den Kohlenwasserstoff erhielt ich ein flüssiges Nitroproduct, welches beim Erhitzen explodirte, wahrscheinlich also ein Trinitro-o-Diaethylbenzol. Jedoch stand mir selbiges nur in geringer Menge zur Verfügung, so dass ich von einer weiteren Untersuchung absehen musste.

Tetrabrom - o - Diaethylbenzol.

$$C_6 \cdot \overset{1}{C_2} H_5 \cdot \overset{2}{C_2} H_5 \cdot Br_4.$$

Diese Verbindung habe ich in gleicher Weise, wie das meta- und para-Derivat dargestellt. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen, derben Prismen, welche bei 64,5° C. schmelzen.

0,225 gr des Salzes lieferten 0,374 gr Bromsilber.

Für $C_{10} H_{10} Br_4$

	berechnet:	gefunden:
Br	71,11 %	70,66 %.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Jacobsen im Laboratorium der Universität Rostock begonnen und später in Bonn zu Ende geführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern für die bei dieser Arbeit erteilten Ratschläge, sowie für das mir während meiner Studienzeit so vielfach bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.